

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

02701468
PCT/JP00/01962

29.03.00

REC'D 26 MAY 2000
WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 3月29日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第086944号

出願人
Applicant(s):

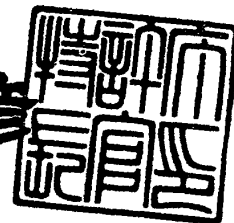
セイコーエプソン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3032524

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0073687

【提出日】 平成11年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/00

【発明の名称】 吐出組成物及び機能膜作製法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 神戸 貞男

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 関 俊一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

 【代表者】 安川 英昭

【代理人】

 【識別番号】 100093388

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

 【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

 【識別番号】 100095728

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】吐出組成物及び機能膜作製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】吐出装置を用い、機能材料を溶解した吐出組成物を基板上に吐出する、機能材料のパターン膜作製法において、1 以上の置換基を有し、該置換基の炭素の総数が 3 以上のベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒と機能材料よりなることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 2】請求項 1 記載のベンゼン誘導体の沸点が 2 0 0 ℃以上であることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 3】請求項 1 記載のベンゼン誘導体がドデシルベンゼンであることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 4】請求項 1 記載の機能材料が有機 E L 材料であることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 5】請求項 1 記載の機能材料がシリカガラスの前駆体であることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 6】請求項 1 記載の機能材料がカラーフィルター用材料であることを特徴とする吐出組成物。

【請求項 7】請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載の吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出打ち分けた後、基板を吐出時温度より高温に処理することを特徴とする機能膜作製法。

【請求項 8】請求項 7 記載の吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出打ち分けた後、基板を吐出時温度より高温に処理する時、加圧しながら加熱することを特徴とする機能膜作製法。

【請求項 9】請求項 7 または請求項 8 記載の処理において、高温処理後そのまま直ちに減圧にし、溶媒を除去することを特徴とする機能膜作製法。

【請求項 1 0】請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の吐出装置がインクジェットプリンティング装置であることを特徴とする機能膜作製法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吐出装置を用いる機能性材料のパター膜形成に用いられる吐出組成物、ならびに機能膜の作製法に係わり、更に詳しくは安定して吐出できる吐出組成物、並びに均一、均質に膜の出来る機能膜の作製法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、機能材料のパターン化はフォトリソグラフィ法により行われていた。この方法はコスト的に高い、工程が複雑という欠点があるため、最近、簡便で安く出来る、吐出装置による機能材料のパターン化が検討されている。特にインクジェットプリンティング装置を用いた方法が検討されている。

【0 0 0 3】

例えば、インクジェットプリンティング装置を用いた微細パターンニングの例として液晶表示体用のカラーフィルター製造の例があげられる。これは赤、緑、青の三色のインクを打ち出すノズルを有するプリンティング装置により、赤、緑、青の染料インク等を適宜打ち分け、カラーフィルターとするものである。この製造方法に用いられるインクは、通常水溶性のインクか、極性のあるインクである。このような水溶性のインクは、乾燥によるノズルのつまりを防ぐためにグリセリン等の溶媒を添加している例が多い。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

従来のこのようなインクジェットプリンティング法によるパターンの形成法は、無製版、省資源、省力化等非常に優れた特徴がある反面、材料的に制限を受ける欠点があった。

【0 0 0 5】

例えば、メタノール、水等の溶媒を使用するため、無極性、あるいは極性の弱い機能材料、あるいは高分子の機能材料には溶解しないものがある。さらに水や、アルコール類と反応したり、アルコール類により分解する機能材料は使用でき

ない等の欠点がある。

【0 0 0 6】

また、キシレン等に機能材料を溶解する方法も考えられたが、乾燥しやすく、ノズルの目詰まりを起こしやすい欠点がある。またキシレン等の溶媒を用いると吐出時、吐出物から気化熱を奪い吐出物の温度を下げ内容物の析出、分離等を起こす欠点があった。

【0 0 0 7】

更に、このような簡単には使用できない、溶解度の小さな材料を無理して用い、インクの濃度を濃くした場合、析出、目詰まり等をおこす。目詰まりを阻止しようとして、濃度を薄くした場合、機能材料の特性を出すためには多数回吐出する必要がある、工程数を増やす必要がある等の欠点があった。

【0 0 0 8】

また機能材料を溶かす溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶解度の大きな溶媒を使用した場合、沸点が低いため、吐出時溶媒の揮散により吐出組成物から気化熱を奪い、吐出組成物の温度を下げ機能材料の析出を促進することがある。その上、機能材料が多成分系の場合、相分離を起こし、不均一となり機能膜の本来の役目を果たさなくなる欠点があった。

【0 0 0 9】

本発明が解決しようとする課題の一つは、従来の機能材料のパターン化の方法であるホトリソグラフィ法に代わるインクジェットプリンティング法において、機能材料として、無極性、あるいは極性の弱い材料や、反応性の材料を使用できる様にすることにある。

【0 0 1 0】

課題の二つ目は、吐出時の目詰まりを防ぎ、安定な吐出を達成することにある。課題の三つ目は吐出中の内容物の析出、相分離を防ぐ吐出組成物を提供し、均一、均質な機能膜の作製法を提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、以下で述べることにより

なされた。

【0 0 1 2】

請求項 1 記載の吐出組成物は、吐出装置を用い、機能材料を溶解した吐出組成物を吐出する機能材料のパターン膜形成法において、1 以上の置換基を有し、該置換基の炭素数の総数が 3 以上のベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒と機能材料よりなることを特徴とする。1 以上の置換基を有し、該置換基の炭素数の和が 3 以上のベンゼン誘導体を少なくとも含む溶媒としてはクメン、シメン、シクロヘキシルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ブチルベンゼン、テトラリン、テトラメチルベンゼン等の単一溶媒、あるいはこれらの溶媒の混合溶媒が考えられる。あるいはこれら単一溶媒、または混合溶媒に適宜、キシレン、トルエン、ベンゼン等を加えても良い。このような無極性の単一溶媒、あるいは混合溶媒を用いることにより無極性、あるいは極性の弱い機能材料を溶解した吐出組成物が可能となり、溶媒の揮発、散逸が防げ目詰まりを防ぐことが出来る。

【0 0 1 3】

機能材料としては有機 EL 材料を考えることができる。例えばポリフェニレンビニレン系、ポリフェニレン系の誘導体よりなる EL 材料、あるいはポリフルオレン系の誘導体よりなる EL 材料、あるいは低分子系の有機 EL 材料等も考えることができる。この他に極性はあっても前記溶媒の溶解するものであれば、ポリビニルカルバゾール等の材料を用いることができる。

【0 0 1 4】

機能材料としてはこの他に半導体等に多用される層間絶縁膜のシリコンガラスの前駆物質であるポリシラザン（例えば東燃製）等も考えられる。あるいは機能材料として有機金属化合物を用いても良い。あるいは前記溶媒に溶解するものであれば、どのような機能材料でも吐出組成物としては使用可能である。

【0 0 1 5】

また、吐出装置としてはインクジェットプリンティング装置、ディスペンサーなどを用いることが出来るが、インクジェットプリンティング装置がその微細さ、正確さにより好適である。

【0016】

請求項2は吐出組成物に用いられるベンゼン誘導体の沸点が200℃以上であることを特徴とし、このような溶媒にはドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン、ジペンチルベンゼン、ペンチルベンゼン等がある。これらの溶媒を用いることにより、溶媒の揮散が防げ尚好適である。

【0017】

請求項3は吐出組成物に用いられるベンゼン誘導体がドデシルベンゼンであることを特徴とする。ドデシルベンゼンとしてはn-ドデシルベンゼン単一でも良く、また異性体の混合物でも良い。

【0018】

この溶媒は沸点300℃以上、粘度6 s t p以上(20℃)の特性を有し、この溶媒単一でももちろん良いが、他の溶媒に加えることにより、溶媒の揮散を効果的に防ぎ、好適である。また上記溶媒のうちドデシルベンゼン以外は粘度が比較的小さいため、この溶媒を加えることにより粘度も調整できるため非常に好適である。

【0019】

請求項4は、吐出組成物を形成する機能材料が極性が無いか、極性の弱い材料よりなる有機EL材料であることを特徴とし、このような有機EL材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等が好適であるが、その他ベンゼン誘導体に可溶性低分子有機EL材料、高分子有機EL材料等も使用できる。例えばルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン、ポリチオフェン誘導体等も使用可能である。また有機EL表示体の周辺材料である電子輸送性、ホール輸送性材料に対しても使用可能である。

請求項5は、吐出組成物を形成する機能材料がシリカガラスの前駆体であるか、シリカガラス形成材料であることを特徴とし、このような絶縁物の前駆体としてポリシラザン(例えば、東燃製)、有機SOG材料等がある。

【 0 0 2 0 】

請求項 6 は、吐出組成物を形成する機能材料がカラーフィルター用材料であることを特徴とし、スミカレッド B（商品名、住友化学製染料）、カヤロンフアストイエロー G L（商品名、日本化薬製染料）、ダイアセリンフアストブリリアンブルー B（商品名、三菱化成製染料）等の昇華染料を各種選択できる。

【 0 0 2 1 】

請求項 7 は、吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出打ち分けた後、基板を吐出時温度より高温に処理することを特徴とし、一般的には吐出温度は室温であり、吐出後基板を加熱することを特徴とする。このような処理をすることにより、吐出時溶媒の揮散、温度の低下により析出した内容物が再溶解され、均一、均質な機能膜を得ることが出来る。

【 0 0 2 2 】

請求項 8 は、吐出組成物を吐出装置により基板上に吐出打ち分けた後、基板を吐出時温度より高温に処理する時、加圧しながら加熱することを特徴とし、この様にすることにより、加熱時の溶媒の揮散を遅らすことが出来、内容物の再溶解が更に完璧になる。その結果均一、均質な機能膜を得ることが出来る。

【 0 0 2 3 】

請求項 9 は請求項 7、請求項 8 の高温処理後直ちに減圧にし、溶媒を除去することを特徴とし、この様にすることにより溶媒の濃縮時の内容物の相分離を防ぐことが出来る。

【 0 0 2 4 】

請求項 1 0 は以上の発明に用いられる吐出装置がインクジェットプリンク装置であり、インクジェットプリンティング装置を用いることにより微細な機能膜が簡便、かつ低コストで製造できる。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

（実施例 1）

次に本発明の第一の実施の形態について詳細に説明する。ITO（インジウムチンオキサイド）透明電極付きガラス基板の電極がある面側に、ポリビニルカ

ルバゾールのテトラヒドロフラン溶液を塗布し、スピンコート法により 0.1 マイクロメータのポリビニルカルバゾール膜を形成した。

【0026】

この膜上に、インクジェットプリンティング装置を用い、ポリヘキシルオキシフェニレンビニレンのキシレン／テトラリンの 0.1 重量パーセント混合溶液（キシレン／テトラリン＝1／4、体積比）を所定の形状に吐出した。更にこの上にアルミニウムを蒸着した。

【0027】

ITO とアルミニウムよりリード線を引き出し、ITO を陽極、アルミニウムを陰極として 10 ボルトの電圧を印加したところ、所定の形状で橙色に発光した。従来のキシレンのみを溶媒としたインキを吐出する場合、乾燥が速く、目詰まりをおこし、すぐに使えなくなってしまうのに対し、本方法によれば目詰まりをおこすことはなくなった。

【0028】

（実施例 2）

シメンとテトラリンの混合溶液（シメン／テトラリン＝1／1）にポリシラザンの 20 重量パーセントキシレン溶液（東燃製）を混合溶媒に対して 20 体積パーセントになるように調合した。このようにして得られたポリシラザン溶液をインクジェットプリンティング装置により、プラスチック製液晶パネル面に全面濡れるように吐出し、乾燥した。反対側も同じ処理をし、両面ポリシラザン膜とした。このパネルを 85 度 C、90 パーセントの恒温恒室槽にいれ 20 分間放置し、シリカガラス膜とした。このパネルを取り出し乾燥したのち、2 枚の偏光板が直交するように両側から張り合わせた。

【0029】

この方法によりポリシラザンの使用量がスピンコート法に比べ激減し、ほぼロスなしでシリカガラス膜が形成できた。また、液晶パネルのガス透過率が改善され液晶パネルの寿命も改善された。

【0030】

（実施例 3）

シメンとテトラリンの混合溶液（シメン／テトラリン＝1／1）にポリシラザンの20重量パーセントキシレン溶液（東燃製）を混合溶媒に対して20体積パーセントになるように調合した。このようにして得られたポリシラザン溶液をインクジェットプリンティング装置により、半導体素子形成及びアルミ配線を施したシリコン基板上に吐出し、全面塗布した。塗布後、150度Cで、20分乾燥し、しかる後、水蒸気雰囲気中350度Cで2時間焼成した。

【0031】

その結果、スピコート法による場合と、略同じ特性のシリカガラスによる平坦化膜が得られた。しかし使用量は2桁程少なくなった。

【0032】

（実施例4）

更に本発明の実施の形態について詳細に説明する。図1に示すように、モザイク状に区切られたITO（インジウムチンオキサイド）透明電極、および透明電極を囲む土手付きガラス基板の電極上に、赤、緑、青に発色する有機EL材料を溶解した下記に示す吐出組成物を各色モザイク状に配列する様インクジェットプリンティング装置により打ち分けた。固形物の溶媒に対する割合はいずれも0.4%（重量／体積）である。図1において、1はノズル、2はガラス基板、3はITO透明電極、4は土手、5は有機EL材料をそれぞれ示す。

【0033】

<吐出組成物>

溶媒 ドデシルベンゼン／テトラリン（1／1、体積比）

赤 ポリフルオレン／ペリレン染料（98／2、重量比）

緑 ポリフルオレン／クマリン染料（98.5／1.5、重量比）

青 ポリフルオレン

吐出により得られた基板を100℃で加熱し、溶媒を除去してからこの基板上に適当な金属マスクをしアルミニウムを2000オングストローム蒸着した。

【0034】

ITOとアルミニウムよりリード線を引き出し、ITOを陽極、アルミニウムを陰極として15ボルトの電圧を印加したところ、所定の形状で赤、緑、青色に

発光した。従来のキシレンのみを溶媒としたインキを吐出する場合、乾燥が速く、目詰まりをおこし、すぐに使えなくなってしまうのに対し、本方法によれば目詰まりをおこすことはなくなった。また吐出後基板を加熱し内容物を再溶解したため、内容物の分離が防げ、発光スペクトル等に何ら問題はない。キシレン等の低沸点溶媒を用いた場合、吐出直後から乾燥が始まり、気化熱の除去等により内容物の析出、相分離が起こり発光スペクトルの変化が起こり、望ましくなかった。

【0035】

上記各ITO電極がTFT素子につながっておれば、現在流通している液晶ディスプレイと同様なディスプレイが有機ELにより作製できることになる。

【0036】

(実施例5)

実施例4と同様にして吐出した基板を100℃で1分乾燥した後、直ちに減圧(2mmHg)で溶媒を除去した。このようにして得られた基板を用い、実施例4と同様な方法によりパネルを作成し点灯したところ実施例4と同じような結果が得られた。

【0037】

(実施例6)

実施例4と同様にして吐出した基板をベルジャー内に設置し、チッソガスを封入し内圧を2気圧とし、100℃で乾燥、溶媒を除去した。このようにして得られた基板を用い、実施例4と同様な方法によりパネルを作成し点灯したところ実施例4と同じような結果が得られた。

【0038】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の製造方法によれば、異なる機能を有する膜の配列が簡単に得ることが出来る。また必要部分に必要な量の材料を使うため、スピコート法等による方法よりも材料を少なく出来る。

【0039】

また従来吐出装置の目詰まりが起きやすく、頻繁に洗浄等を必要としたが、目

詰まりもなくなり、安定的に製造できるようになった。

【図面の簡単な説明】

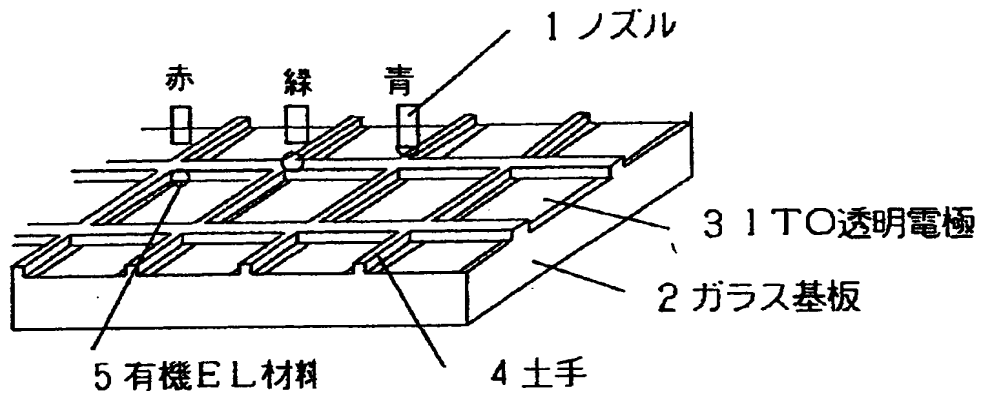
【図 1】図 1 は本発明の吐出組成物を用い機能性薄膜を作製する一工程を示す概念図である。

【符号の説明】

1. ノズル
2. ガラス基板
3. ITO透明電極
4. 土手
5. 有機EL材料

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェット吐出装置を用いる機能膜の作製法において、インクジェット吐出装置に用いるインクに次のような課題があった。

1. 目詰まりをおこしにくい、非極性のインクが無い
2. 乾燥時インク固形成分が相分離してしまい、均一、均質な膜が得にくい

【解決手段】 ベンゼン系高沸点溶媒を用い、吐出後吐出時より高温で乾燥処理する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日	1990年 8月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名	セイコーエプソン株式会社